

11.01.2005

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 2004年10月18日
Date of Application:

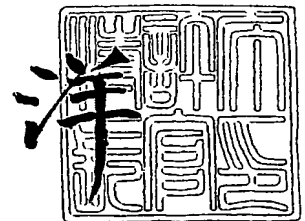
出願番号 特願2004-303286
Application Number:
[ST. 10/C]: [JP 2004-303286]

出願人 宇部興産株式会社
Applicant(s):

2005年 2月18日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小川



BEST AVAILABLE COPY

出証番号 出証特2005-3012253

【書類名】 特許願
【整理番号】 P049030
【提出日】 平成16年10月18日
【あて先】 特許庁長官殿
【発明者】
 【住所又は居所】 千葉県市原市五井南海岸 8 番の 1 宇部興産株式会社千葉石油化学工場内
 【氏名】 朝倉 好男
【発明者】
 【住所又は居所】 千葉県市原市五井南海岸 8 番の 1 宇部興産株式会社千葉石油化学工場内
 【氏名】 岡部 恭芳
【特許出願人】
 【識別番号】 000000206
 【氏名又は名称】 宇部興産株式会社
【代理人】
 【識別番号】 100105647
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 小栗 昌平
 【電話番号】 03-5561-3990
【選任した代理人】
 【識別番号】 100105474
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 本多 弘徳
 【電話番号】 03-5561-3990
【選任した代理人】
 【識別番号】 100108589
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 市川 利光
 【電話番号】 03-5561-3990
【選任した代理人】
 【識別番号】 100115107
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 高松 猛
 【電話番号】 03-5561-3990
【選任した代理人】
 【識別番号】 100090343
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 濱田 百合子
 【電話番号】 03-5561-3990
【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 092740
 【納付金額】 16,000円
【提出物件の目録】
 【物件名】 特許請求の範囲 1
 【物件名】 明細書 1
 【物件名】 図面 1
 【物件名】 要約書 1

【書類名】 特許請求の範囲**【請求項 1】**

融点 170℃以上の 1, 2-ポリブタジエンと、ポリイソプレン、融点 150℃以下の結晶性ポリブタジエン、液状ポリブタジエン、及びそれらの誘導体から選ばれた少なくとも 1 種からなる、繰り返し単位当たり少なくとも 1 個の不飽和二重結合を有する高分子物質とを含有するビニル・シスーポリブタジエンゴムであって、該ビニル・シスーポリブタジエンゴムのマトリックス成分であるシスーポリブタジエンゴム中に、前記 1, 2-ポリブタジエンが短い結晶繊維状で、前記高分子物質が粒子状で分散しており、且つ、前記 1, 2-ポリブタジエンの短い結晶繊維が前記高分子物質の粒子の中に分散していることを特徴とするビニル・シスーポリブタジエンゴム。

【請求項 2】

前記 1, 2-ポリブタジエンの短い結晶繊維が、前記高分子物質の粒子に含有されずに前記マトリックス成分であるシスーポリブタジエンゴム中にも分散しており、概マトリックス中に分散している短い結晶繊維の長軸長が 0.2 ~ 1,000 μm の範囲であり、かつ、該高分子物質の粒子中に分散している前記 1, 2-ポリブタジエンの短い結晶繊維の長軸長が 0.01 ~ 0.5 μm の範囲であることを特徴とする請求項 1 に記載のビニル・シスーポリブタジエンゴム。

【請求項 3】

請求項 1 又は 2 に記載のビニル・シスーポリブタジエンゴムを、天然ゴム、ポリイソプレンゴム、スチレン-ブタジエン共重合体ゴム、又はこれらの少なくとも 2 種のブレンドゴムから選ばれたゴム 100 質量部に対して、10 ~ 300 質量部配合したことを特徴とするブタジエンゴム組成物。

【請求項 4】

請求項 1 又は 2 に記載のビニル・シスーポリブタジエンゴム、及び／又は請求項 3 に記載のブタジエンゴム組成物を用いたことを特徴とするタイヤ用ブタジエンゴム組成物。

【書類名】明細書

【発明の名称】ビニル・シスーポリブタジエンゴム及びそれを用いたブタジエンゴム組成物

【技術分野】

【0001】

本発明は、融点170℃以上の高融点の1, 2-ポリブタジエンと、ポリイソプレンや低融点のポリブタジエンなどが、シスーポリブタジエンゴムのマトリックス中に共存して分散してなる新規なビニル・シスーポリブタジエンゴムに関し、更に、該ビニル・シスーポリブタジエンゴムを用いたブタジエンゴム組成物に関する。

【背景技術】

【0002】

ポリブタジエンは、いわゆるミクロ構造として、1, 4-位での重合で生成した結合部分(1, 4-構造)と1, 2-位での重合で生成した結合部分(1, 2-構造)とが分子鎖中に共存する。1, 4-構造は、更にシス構造とトランス構造の二種に分けられる。一方、1, 2-構造は、ビニル基を側鎖とする構造をとる。

【0003】

従来、ビニル・シスポリブタジエンゴム組成物の製造方法は、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素、及びこれらのハロゲン化炭化水素、例えばクロルベンゼンなどの不活性有機溶媒で行われてきた。しかし、芳香族炭化水素、ハロゲン化炭化水素などの溶媒を用いると重合溶液の粘度が高く攪拌、伝熱、移送などに問題があり、溶媒の回収には過大なエネルギーが必要であった。又、芳香族炭化水素、ハロゲン化炭化水素系の溶媒は毒性の為、発癌作用の為に環境にとって非常に危険性のあるものであった。

【0004】

上記の製造方法としては、前記の不活性有機溶媒中で水、可溶性コバルト化合物と一般式 AlR_nX_{3-n} (但しRは炭素数1~6のアルキル基、フェニル基又はシクロアルキル基であり、Xはハロゲン元素であり、nは1.5~2の数字)で表せる有機アルミニウムクロライドから得られた触媒を用いて1, 3-ブタジエンをシス-1, 4重合してシスーポリブタジエンゴムを製造して、次いでこの重合系に1, 3-ブタジエン及び/又は前記溶媒を添加するか或いは添加しないで可溶性コバルト化合物と一般式 AlR_3 (但しRは炭素数1~6のアルキル基、フェニル基又はシクロアルキル基である)で表せる有機アルミニウム化合物と二硫化炭素とから得られるシンジオタクチック1, 2重合触媒を存在させて1, 3-ブタジエンをシンジオタクチック1, 2重合(以下「1, 2重合」と略す)する方法(例えば、特公昭49-17666号公報(特許文献1)、特公昭49-17667号公報(特許文献2)参照)は公知である。

【0005】

また、例えば、特公昭62-171号公報(特許文献3)、特公昭63-36324号公報(特許文献4)、特公平2-37927号公報(特許文献5)、特公平2-38081号公報(特許文献6)、特公平3-63566号公報(特許文献7)には、二硫化炭素の存在下又は不在下に1, 3-ブタジエンをシス-1, 4重合して製造したり、製造した後に1, 3-ブタジエンと二硫化炭素を分離・回収して二硫化炭素を実質的に含有しない1, 3-ブタジエンや前記の不活性有機溶媒を循環させる方法などが記載されている。更に特公平4-48815号公報(特許文献8)には配合物のダイスウェル比が小さく、その加硫物がタイヤのサイドウォールとして好適な引張応力と耐屈曲亀裂成長性に優れたゴム組成物が記載されている。

【0006】

また、特開2000-44633号公報(特許文献9)には、n-ブタン、シス2-ブテン、トランス-2-ブテン、及びブテン-1などのC₄留分を主成分とする不活性有機溶媒中で製造する方法が記載されている。この方法でのゴム組成物が含有する1, 2-ポリブタジエンは短繊維結晶であり、短繊維結晶の長軸長さの分布が繊維長さの98%以上が0.6μm未満であり、70%以上が0.2μm未満であることが記載され、得られた

ゴム組成物はシスー1, 4-ポリブタジエンゴムの成形性や引張応力、引張強さ、耐屈曲亀裂成長性などを改良されることが記載されている。

【0007】

しかしながら、用途によっては、種々の特性が改良されたゴム組成物が求められていた。

【0008】

- 【特許文献1】特公昭49-17666号公報
- 【特許文献2】特公昭49-17667号公報
- 【特許文献3】特公昭62-171号公報
- 【特許文献4】特公昭63-36324号公報
- 【特許文献5】特公平2-37927号公報
- 【特許文献6】特公平2-38081号公報
- 【特許文献7】特公平3-63566号公報
- 【特許文献8】特公平4-48815号公報
- 【特許文献9】特開2000-44633号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

本発明は、タイヤなどの製造に際し、ダイスウェル比が小さくて、優れた押し出し加工性、作業性を示し、また、加硫したときに、タイヤのサイド・トレッド等において求められる優れた耐破壊特性、耐摩耗性、滑り摩擦抵抗性を示し、更に耐屈曲亀裂成長性が非常に良好で、且つ高剛性である加硫物となるブタジエンゴム組成物を与えるビニル・シスーポリブタジエンゴムを提供することを目的とし、更に、上記優れた特性を有するブタジエンゴム組成物、特にタイヤ用ブタジエンゴム組成物を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0010】

本発明は、上記目的を達成するために、次のビニル・シスポリブタジエンゴム、及びブタジエンゴム組成物を提供する。

【0011】

(1) 融点170℃以上の1, 2-ポリブタジエンと、ポリイソプレン、融点150℃以下の結晶性ポリブタジエン、液状ポリブタジエン、及びそれらの誘導体から選ばれた少なくとも1種からなる、繰返し単位当たり少なくとも1個の不飽和二重結合を有する高分子物質とを含有する新規なビニル・シスーポリブタジエンゴムであって、該ビニル・シスーポリブタジエンゴムのマトリックス成分であるシスーポリブタジエンゴム中に、前記1, 2-ポリブタジエンが短い結晶繊維状で、前記高分子物質が粒子状で分散しており、且つ、前記1, 2-ポリブタジエンの短い結晶繊維が前記高分子物質の粒子の中に分散していることを特徴とするビニル・シスーポリブタジエンゴム。

(2) 前記1, 2-ポリブタジエンの短い結晶繊維が、前記高分子物質の粒子に含有されずに前記マトリックス成分であるシスーポリブタジエンゴム中にも分散しており、概マトリックス中に分散している短い結晶繊維の長軸長が0.2~1, 000 μ mの範囲であり、かつ、該高分子物質の粒子中に分散している前記1, 2-ポリブタジエンの短い結晶繊維の長軸長が0.01~0.5 μ mの範囲であることを特徴とする上記(1)に記載のビニル・シスーポリブタジエンゴム。

(3) 上記(1)または(2)に記載のビニル・シスーポリブタジエンゴスを、天然ゴム、ポリイソプレンゴム、スチレン-ブタジエン共重合体ゴム、又はこれらの少なくとも2種のブレンドゴムから選ばれたゴム100質量部に対して、10~300質量部配合したことを特徴とするブタジエンゴム組成物。

(4) 上記(1)または(2)に記載のビニル・シスーポリブタジエンゴム、及び/又は上記(3)に記載のブタジエンゴム組成物を用いたことを特徴とするタイヤ用ブタジエ

ンゴム組成物。

【発明の効果】

【0012】

本発明のビニル・シスーポリブタジエンゴム（以下「VCR」と略す）は、融点が170℃以上の高融点の1, 2-ポリブタジエンと、ポリイソプレン、融点150℃以下の結晶性ポリブタジエン、液状ポリブタジエン、及びそれらの誘導体から選ばれた少なくとも1種からなる、比較的低融点の、繰り返し単位当たり少なくとも1個の不飽和二重結合を有する高分子物質（以下「不飽和高分子物質」と略すことがある）とが、シスーポリブタジエンゴムのマトリックス中に共存して分散してなる新規なVCRである。

【0013】

この本発明に係るVCRでは、非常に強固なポリマー間の相互作用を発現し、優れた補強成分である融点が170℃以上の高融点の1, 2-ポリブタジエンと、ポリイソプレン、融点が150℃以下のポリブタジエンなどの比較的低融点の不飽和高分子物質とが共存する結果、従来のVCRに比べて、共存する不飽和高分子物質の相溶効果により、融点が170℃以上の高融点の1, 2-ポリブタジエンの、マトリックス成分であるシスーポリブタジエンゴムへの分散性が著しく向上され、その結果、優れた補強成分である融点が170℃以上の高融点の1, 2-ポリブタジエンの含有量を増加することが高い分散性を維持したまま可能となる。

【0014】

上記の如き本発明に係るVCRの特性は、タイヤ製品の製造やその他の用途において強く要望される諸物性を著しく向上させることを可能にする。特に本発明に係るVCRをタイヤ用ブタジエンゴム組成物に用いると、該組成物は、タイヤ製造において、ダイスウェル比（押出し時の配合物の径とダイオリフィス径の比）が小さくて、優れた押し出し加工性、作業性などを示す。また、該組成物の加硫物は、タイヤの主にサイド・トレッド等において求められる優れた耐破壊特性、耐摩耗性、滑り摩擦抵抗性などを示す。更に、耐屈曲亀裂成長性が非常に良好で、且つ高剛性であるので、カーボンやシリカ等の補強材の使用量を低減することができ、タイヤの軽量化による低燃費化を可能にする。従って、本発明に係るVCRをサイド・トレッド等の素材として使用したタイヤは、優れた走行安定性、高速耐久性を示し、且つ低燃費化を可能にする。

【発明を実施するための最良の形態】

【0015】

本発明のVCRは、一般に次のような構成となっている。即ち、一般に、（1）融点が170℃以上である1, 2-ポリブタジエンが1～50質量部、（2）シスーポリブタジエンゴム100質量部、及び（3）前記（1）と（2）の合計の0.01～50質量%の不飽和高分子物質からなっている。また、一般に、（1）成分の融点が170℃以上である1, 2-ポリブタジエンは、平均の単分散繊維結晶の短軸長が0.2 μm 以下、アスペクト比が10以下であり、且つ平均の単分散繊維結晶数が10以上の短繊維状であるところの結晶繊維を形成している。

【0016】

上記（1）成分の1, 2-ポリブタジエンの結晶繊維としては、平均の単分散繊維結晶の短軸長が0.2 μm 以下、好ましくは、0.1 μm 以下であり、また、アスペクト比が10以下、好ましくは、8以下であり、且つ平均の単分散繊維結晶数が10以上、好ましくは、15以上の短繊維状であり、かつ、融点が170℃以上、好ましくは、190～220℃であることが望ましい。

そして、本発明のVCRでは、上記マトリックス成分である（2）成分のシスーポリブタジエンゴム中に、上記（1）成分の融点が170℃以上である1, 2-ポリブタジエンが短い結晶繊維状で、上記（3）成分の不飽和高分子物質が粒子状で分散している。また、上記マトリックス成分であるシスーポリブタジエンゴム中に分散している不飽和高分子物質の粒子の長軸径が0.2～1, 000 μm の範囲であり、該高分子物質の粒子中に分散している前記1, 2-ポリブタジエンの短い結晶繊維の長軸長が0.01～0.5 μm

の範囲である。

【0017】

上記(2)成分のシスーポリブタジエンゴムとしては、下記の特性を有することが好ましい。即ち、シス1, 4-構造含有率が一般に90%以上、特に95%以上で、ムーニー粘度(M_{L1+4}100℃、以下「ML」と略す)10~130、より好ましくは10~50であり、トルエン溶液粘度(センチポイズ/25℃、以下「 η_{sp} 」と略す)は10~200、より好ましくは10~150であり、 $[\eta]$ (固有粘度)は1.0~5.0、より好ましくは1.0~4.0であり、実質的にゲル分を含有しないことが望ましい。ここで、実質的にゲル分を含有しないとは、トルエン不溶解分により測定したゲル分が0.5質量%以下であることを意味する。

ここで、トルエン不溶解分は、試料ゴム10gと400mlのトルエンを三角フラスコに入れてRT(25℃)にて完全溶解させ、その後200メッシュの金網を設置した濾過器を用い上記溶液を濾過し、濾過後に金網に付着したゲル分を言い、上記割合はゲルが付着した金網を真空乾燥し付着量を測定し、試料ゴムに対する百分率で計測した値を指す。

また、 $[\eta]$ (固有粘度)は試料ゴム0.1gと100mlのトルエンを三角フラスコに入れ、30℃で完全溶解させ、その後30℃にコントロールされた恒温水槽中で、キャノンフェンスケ動粘度計に10mlの上記溶液を入れ、溶液の落下時間(T)を測定し、下記式により求めた値を $[\eta]$ とする。

$$\eta_{sp} = T/T_0 - 1 \quad (T_0: \text{トルエンだけの落下時間})$$

$$\eta_{sp}/c = [\eta] + k'[\eta]^2 c$$

(η_{sp} : 比粘度、 k' : ハギンズ定数(0.37)、C: 試料濃度(g/ml))

【0018】

上記(1)成分の1, 2-ポリブタジエン結晶繊維と(2)成分のシスーポリブタジエンゴムの割合は、上記のとおり(2)成分のシスーポリブタジエンゴム100質量部に対して(1)成分の1, 2-ポリブタジエン結晶繊維が1~50質量部、好ましくは、1~30質量部であることが望ましい。上記範囲内であると、50質量部を超えて多量の場合の、シスーポリブタジエンゴム中の1, 2-ポリブタジエン結晶繊維の短繊維結晶が大きくなりやすく、その分散性が悪くなることや、1質量部未満の少量の場合の、短繊維結晶による補強性が低下することを回避しやすく、したがって、特長となる弾性率・耐屈曲亀裂成長性・酸化劣化性等が発現し難く、また加工性が悪化するなどの問題が起こりにくい。また、(3)成分の不飽和高分子物質の割合は、1, 2-ポリブタジエン結晶繊維の凝集化、肥大化抑制の面などからVCRの0.01~50質量%、好ましくは0.01~30質量%であることが望ましい。

【0019】

以下に、本発明のVCRの製造方法について詳細に説明する。

本発明のVCRの製造においては、一般に炭化水素系溶媒を用いて1, 3-ブタジエンの重合を行う。この炭化水素系溶媒としては、溶解度パラメーター(以下「SP値」と略す)が9.0以下である炭化水素系溶媒が好ましく、更に好ましくは8.4以下の炭化水素系溶媒である。溶解度パラメーターが9.0以下である炭化水素系溶媒としては、例えば、脂肪族炭化水素、脂環族炭化水素であるn-ヘキサン(SP値: 7.2)、n-ペンタン(SP値: 7.0)、n-オクタン(SP値: 7.5)、シクロヘキサン(SP値: 8.1)、n-ブタン(SP値: 6.6)等が挙げられる。中でも、シクロヘキサンなどが好ましい。

これらの溶媒のSP値は、ゴム工業便覧(第四版、社団法人: 日本ゴム協会、平成6年1月20日発行; 721頁)などの文献で公知である。

【0020】

SP値が9.0よりも小さい溶媒を使用することで、シスーポリブタジエンゴム中への1, 2-ポリブタジエン結晶繊維の短繊維結晶の分散状態が本発明で期待する如く形成され、優れたダイスウェル特性や高引張応力、引張強さ、高屈曲亀裂成長性能を発現するの好ましい。

【0021】

まず、1, 3-ブタジエンと前記溶媒とを混合し、次いで、得られた溶液中の水分の濃度を調節する。水分は、該溶液中の、後記シスー1, 4重合触媒として用いられる有機アルミニウムクロライド1モル当たり、好ましくは0.1~1.0モル、特に好ましくは0.2~1.0モルの範囲である。この範囲では充分な触媒活性得られて好適なシスー1, 4構造含有率や分子量が得られつつ、重合時のゲルの発生を抑制することにより重合槽などへのゲルの付着を防ぐことができ、連続重合時間を延ばすことができるので好ましい。水分の濃度を調節する方法は公知の方法が適用できる。多孔質濾過材を通して添加・分散させる方法（特開平4-85304号公報）も有効である。

【0022】

水分の濃度を調節して得られた溶液には、シスー1, 4重合触媒の一つとして、有機アルミニウムクロライドを添加する。有機アルミニウムクロライドとしては、一般式 AlR_nX_{3-n} で表される化合物が好ましく用いられ、その具体例としては、ジエチルアルミニウムモノクロライド、ジエチルアルミニウムモノプロマイド、ジイソブチルアルミニウムモノクロライド、ジシクロヘキシルアルミニウムモノクロライド、ジフェニルアルミニウムモノクロライド、ジエチルアルミニウムセスキクロライドなどを好適に挙げることができる。有機アルミニウムクロライドの使用量のとしては、1, 3-ブタジエンの全量1モル当たり0.1ミリモル以上が好ましく、0.5~50ミリモルがより好ましい。

【0023】

次いで、有機アルミニウムクロライドを添加した混合溶液に、シスー1, 4重合触媒の他の一つとして、可溶性コバルト化合物を添加して、1, 3-ブタジエンをシスー1, 4重合させる。可溶性コバルト化合物としては、用いる炭化水素系溶媒又は液体1, 3-ブタジエンに可溶なものであるか、又は、均一に分散できる、例えばコバルト(II)アセチルアセトナート、コバルト(III)アセチルアセトナートなどコバルトの β -ジケトン錯体、コバルトアセト酢酸エチルエステル錯体のようなコバルトの β -ケト酸エステル錯体、コバルトオクトエート、コバルトナフテネート、コバルトベンゾエートなどの炭素数6以上の有機カルボン酸のコバルト塩、塩化コバルトピリジン錯体、塩化コバルトエチルアルコール錯体などのハロゲン化コバルト錯体などを挙げることができる。可溶性コバルト化合物の使用量は、1, 3-ブタジエンの1モル当たり0.001ミリモル以上が好ましく、0.005ミリモル以上であることがより好ましい。また可溶性コバルト化合物に対する有機アルミニウムクロライドのモル比(A1/Co)は10以上であり、特に50以上であることが好ましい。また、可溶性コバルト化合物以外にもニッケルの有機カルボン酸塩、ニッケルの有機錯塩、有機リチウム化合物、ネोजウムの有機カルボン酸塩、ネोजウムの有機錯塩を使用することも可能である。

【0024】

シスー1, 4重合の温度は、一般に0℃を超える温度~100℃、好ましくは10~100℃、更に好ましくは20~100℃までの温度範囲である。重合時間（平均滞留時間）は、10分~2時間の範囲が好ましい。シスー1, 4重合後のポリマー濃度が5~26質量%となるようにシスー1, 4重合を行うことが好ましい。重合槽は1槽、又は2槽以上の槽を連結して行われる。重合は重合槽（重合器）内にて溶液を攪拌混合して行う。重合に用いる重合槽としては高粘度液攪拌装置付きの重合槽、例えば特公昭40-2645号に記載された装置を用いることができる。

【0025】

本発明のVCRの製造では、シスー1, 4重合時に、公知の分子量調節剤、例えばシクロオクタジエン、アレン、メチルアレン（1, 2-ブタジエン）などの非共役ジエン類、又はエチレン、プロピレン、ブテンー1などの α -オレフィン類を使用することができる。又重合時のゲルの生成を更に抑制するために、公知のゲル化防止剤を使用することができる。また、重合生成物のシスー1, 4構造含有率が一般に80%以上、好ましくは90%以上で、ML10~50、好ましくは10~40であり、実質的にゲル分を含有しないようにする。

【0026】

そして、前記の如くして得られたシス-1, 4 重合反応混合物に、1, 2 重合触媒として、一般式 AlR_3 で表せる有機アルミニウム化合物と二硫化炭素、必要なら前記の可溶性コバルト化合物を添加して、1, 3-ブタジエンを1, 2 重合させて、VCRを製造する。この際、該重合反応混合物に1, 3-ブタジエンを添加してもよいし、添加せずに未反応の1, 3-ブタジエンを反応させてもよい。一般式 AlR_3 で表せる有機アルミニウム化合物としては、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリ*n*-ヘキシルアルミニウム、トリフェニルアルミニウムなどを好適に挙げることができる。有機アルミニウム化合物は、1, 3-ブタジエン1モル当たり0.1ミリモル以上、特に0.5~50ミリモル以上である。二硫化炭素は特に限定されないが水分を含まないものであることが好ましい。二硫化炭素の濃度は20ミリモル/L以下、特に好ましくは0.01~10ミリモル/Lである。二硫化炭素の代替として公知のイソチオシアン酸フェニルやキサントゲン酸化合物を使用してもよい。

【0027】

1, 2 重合の温度は、一般に0~100℃、好ましくは10~100℃、更に好ましくは20~100℃の温度範囲である。1, 2 重合を行う際の重合系には、前記のシス-1, 4 重合反応混合物100質量部当たり1~50質量部、好ましくは1~20質量部の1, 3-ブタジエンを添加することで、1, 2 重合時の1, 2-ポリブタジエンの収量を増大させることができる。重合時間（平均滞留時間）は、10分~2時間の範囲が好ましい。1, 2 重合後のポリマー濃度が9~29質量%となるように1, 2 重合を行うことが好ましい。重合槽は1槽、又は2槽以上の槽を連結して行われる。重合は重合槽（重合器）内にて重合溶液を攪拌混合して行う。1, 2 重合に用いる重合槽としては、1, 2 重合中に更に高粘度となりポリマーが付着しやすいので、高粘度液攪拌装置付きの重合槽、例えば特公昭40-2645号公報に記載された装置を用いることができる。

【0028】

本発明のVCRの製造においては、前記のようにシス-1, 4 重合、次いで1, 2 重合を行ってVCRを製造するに当たり、ポリイソブレン、融点150℃以下の結晶性ポリブタジエン、液状ポリブタジエン、及びそれらの誘導体から選ばれた少なくとも1種からなる、繰り返し単位当たり少なくとも1個の不飽和二重結合を有する高分子物質を、VCRの製造系内に添加する工程を含む。VCR製造後、たとえば配合時に添加しても本願発明の効果は得られない。この不飽和高分子物質の製造系内への添加は、前記シス-1, 4 重合を行う際から、前記1, 2 重合を行う際までの間の任意の時点で重合反応混合物中に添加することが好ましく、1, 2 重合を行うときがより好ましい。

【0029】

不飽和高分子物質としては、ポリイソブレン、融点150℃以下の結晶性ポリブタジエン、液状ポリブタジエン、及びそれらの誘導体から選ばれた少なくとも1種を含有する。ポリイソブレンとしては、通常の合成ポリイソブレン（シス構造90%以上のシス-1, 4-ポリイソブレン等）、液状ポリイソブレン、トランス-ポリイソブレン等が挙げられる。

融点150℃以下の結晶性ポリブタジエンは、好ましくは融点0℃~150℃の結晶性ポリブタジエンであり、たとえば、低融点1, 2-ポリブタジエン、トランス-ポリブタジエン等が挙げられる。

液状ポリブタジエンとしては、固有粘度 $[\eta] = 1$ 以下の極低分子のポリブタジエン等があげられる。

また、これらの誘導体としては、たとえば、イソブレン・イソブチレン共重合体、イソブレン・スチレン共重合体、スチレン・イソブレン・スチレンブロック共重合体、液状エポキシ化ポリブタジエン、液状カルボキシル変性ポリブタジエン等及びこれら誘導体の水添物等が挙げられる。

上記各不飽和高分子物質の中でも、イソブレン、スチレン・イソブレン・スチレンブロック共重合体、融点70℃~110℃の1, 2-ポリブタジエンが好ましく用いられる。

また、上記各不飽和高分子物質は、単独で用いることも、2種以上を混合して用いることもできる。

【0030】

上記のような不飽和高分子物質を添加すると、前記のとおり、得られるVCRにおいて、不飽和高分子物質の相溶効果により、融点が170℃以上の1, 2-ポリブタジエンの、マトリックス成分のシス-ポリブタジエンゴム中への分散性が著しく向上され、その結果得られるVCRの特性が優れたものとなる。

【0031】

不飽和高分子物質の添加量は、取得されるビニル・シス-ポリブタジエンゴムに対して0.01~50質量%の範囲であることが好ましく、0.01~20質量%の範囲であることが更に好ましい。また、いずれの時点での添加でも、添加後10分~3時間攪拌することが好ましく、更に好ましくは10分~30分間攪拌することである。

【0032】

重合反応が所定の重合率に達した後、常法に従って公知の老化防止剤を添加することができる。老化防止剤の代表としては、フェノール系の2, 6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール(BHT)、リン系のトリノニルフェニルフォスファイト(TNP)、硫黄系の4, 6-ビス(オクチルチオメチル)-o-クレゾール、ジラウリル-3, 3'-チオジプロピオネート(TPL)などが挙げられる。単独でも2種以上組み合わせ用いてもよく、老化防止剤の添加はVCR100質量部に対して0.001~5質量部である。次に、重合停止剤を重合系に加えて重合反応を停止させる。その方法としては、例えば、重合反応終了後、重合反応混合物を重合停止槽に供給し、この重合反応混合物にメタノール、エタノールなどのアルコール、水などの極性溶媒を大量に投入する方法、塩酸、硫酸などの無機酸、酢酸、安息香酸などの有機酸、塩化水素ガスを重合反応混合物に導入する方法などの、それ自体公知の方法が挙げられる。次いで、通常の方法に従い生成したVCRを分離回収し、洗浄、乾燥して目的のVCRを取得する。

【0033】

このようにして取得される本発明のVCRは、一般に、その各成分比率、即ち融点が170℃以上である1, 2-ポリブタジエン、シス-ポリブタジエンゴム、及び不飽和高分子物質の比率が前記のとおりであり、また、シス-ポリブタジエンゴムのマイクロ構造は、80%以上がシス-1, 4-ポリブタジエンであり、その残余がトランス-1, 4-ポリブタジエン及びビニル-1, 2-ポリブタジエンである。そして、このシス-ポリブタジエンゴムと不飽和高分子物質は、沸騰n-ヘキサン可溶分であり、融点が170℃以上の1, 2-ポリブタジエンは、沸騰n-ヘキサン不溶分(以下「H. I」と略す)である。この融点が170℃以上の1, 2-ポリブタジエンは、一般に融点が170~220℃であり、前記のような短繊維状の結晶繊維である。また、シス-ポリブタジエンゴムのMLは、前記のように10~50、好ましくは20~40である。

【0034】

また、本発明のVCRは、前記のとおり、融点が170℃以上の1, 2-ポリブタジエンと不飽和高分子物質とが、シス-ポリブタジエンゴムのマトリックス中に均一に分散されてなるものである。

本発明のVCRにおいては、前記のとおり、融点が170℃以上の1, 2-ポリブタジエンは短い結晶繊維状で、不飽和高分子物質は粒子状で分散しており、且つ、該融点が170℃以上の1, 2-ポリブタジエンの短い結晶繊維は該不飽和高分子物質の粒子の中に分散している。かかる融点が170℃以上の1, 2-ポリブタジエンと不飽和高分子物質の分散状態例を概念的に図示すれば、図1の如くである。図1において、1はマトリックス、2は融点が170℃以上の1, 2-ポリブタジエンの結晶繊維、3は不飽和高分子物質の微粒子である。

【0035】

上記本発明のVCRの製造方法においては、生成したVCRを分離取得した残余の、未反応の1, 3-ブタジエン、炭化水素系溶媒及び二硫化炭素などを含有する重合反応混合

物母液から、通常、蒸留により 1, 3-ブタジエン、炭化水素系溶媒を分離し、また、二硫化炭素の吸着分離処理、あるいは二硫化炭素付加物の分離処理によって二硫化炭素を分離除去し、二硫化炭素を実質的に含有しない 1, 3-ブタジエンと炭化水素系溶媒とを回収する。また、上記重合反応混合物母液から、蒸留によって 3 成分を回収して、この蒸留物から上記の吸着分離あるいは二硫化炭素付着物分離処理によって二硫化炭素を分離除去することによっても、二硫化炭素を実質的に含有しない 1, 3-ブタジエンと炭化水素系溶媒とを回収することもできる。前記のようにして回収された二硫化炭素と炭化水素系溶媒とは新たに補充した 1, 3-ブタジエンを混合して再使用することができる。

【0036】

上記 VCR の製造方法によれば、触媒成分の操作性に優れ、高い触媒効率で工業的に有利に本発明の VCR を連続的に長時間製造することができる。特に、重合槽内の内壁や攪拌翼、その他攪拌が緩慢な部分に付着することもなく、高い転化率で工業的に有利に連続製造できる。

【0037】

本発明の VCR は、単独で、又は他の合成ゴム若しくは天然ゴムとブレンドして配合し、必要ならばプロセス油で油展し、次いでカーボンブラックなどの充填剤、加硫剤、加硫促進剤その他通常の配合剤を加えて加硫し、タイヤ用として有用であり、サイドウォール、又は、トレッド、ステイフナー、ビードフィラー、インナーライナー、カーカスなどに、その他、ホース、ベルトその他の各種工業用品等の機械的特性及び耐摩耗性が要求されるゴム用途に使用される。また、プラスチックの改質剤として使用することもできる。

【0038】

本発明の VCR に前記の配合剤を加えて混練した組成物は、従来の方法で得られた従来の VCR に比較してダイスウェル比が指数換算で 20 以下に低下(値が低下すると優れる)し、押出加工性に優れている。

【0039】

また、本発明の VCR 組成物(配合物)を加硫すると硬度や引張応力が向上する。特に 100% 引張応力の向上が著しく、前記従来の方法で得られた従来の VCR に比較して指数換算で 40 前後増加(値が増加すると優れる)し、補強効果が大幅に改善される。更に屈曲亀裂成長が著しく改善され、指数換算で 30 前後増加(値が増加すると優れる)し、屈曲亀裂を抑制する効果を発現する。また、ランフラットタイヤ等で要求される耐熱物性としては酸素等のガス透過性が、同様に従来の方法で得られた従来の VCR に比較して指数換算で 5 前後低下(値が低下すると優れる)し、酸化劣化に伴う発熱を抑制する効果を示す。

【0040】

そして、上記の諸物性の発現には、VCR 中に分散した 1, 2-ポリブタジエン結晶繊維は、シス-ポリブタジエンゴム(以下「BR」と略す)のマトリックス中に微細な結晶として単分散化した形態で部分的に分散し、凝集構造を有する大きな 1, 2-ポリブタジエン結晶繊維と共存していることが好ましい。即ち、BR マトリックス中の単分散化 1, 2-ポリブタジエン結晶繊維は、平均の単分散繊維結晶の短軸長が $0.2 \mu\text{m}$ 以下であり、また、アスペクト比が 10 以下であり、且つ平均の単分散繊維結晶数が 10 以上の短繊維状であり、且つ、融点が 170°C 以上であることが好ましい。また、上記融点が 170°C 以上の 1, 2-ポリブタジエン結晶繊維に加えて、上記不飽和高分子物質が BR マトリックス中に分散していることが好ましい。この不飽和高分子物質は、BR マトリックス中に、1, 2-ポリブタジエン結晶繊維と高い親和性を持し、該結晶繊維近傍に物理的、化学的に吸着した状態で分散されていることが好ましい。上記のように、融点が 170°C 以上の 1, 2-ポリブタジエン結晶繊維と不飽和高分子物質とが共存して BR マトリックス中に分散されることによって、上記の諸物性が優れたものとなり、好ましい。

【0041】

本発明に係る VCR を他の合成ゴム若しくは天然ゴムとブレンドして配合したゴム組成物について詳記する。このゴム組成物は、本発明の VCR を、天然ゴム、合成ゴム若しくはこれらの任意の割合のブレンドゴム 100 質量部に対して、10~300 質量部配合し

たもの、好ましくは50~200質量部配合したものが適当である。上記合成ゴムとしては、ポリイソプレンゴム、スチレン-ブタジエン共重合体ゴムなどが好ましく挙げられる。また、上記VCR及び/又はそれを配合したブタジエンゴム組成物を用いてタイヤ用ブタジエンゴム組成物を好適に製造できる。

【0042】

本発明のゴム組成物は、前記各成分を通常行われているバンバリー、オープンロール、ニーダー、二軸混練り機などを用いて混練りすることで得ることができる。

【0043】

本発明のゴム組成物には、必要に応じて、加硫剤、加硫助剤、老化防止剤、充填剤、プロセスオイル、亜鉛華、ステアリン酸など、通常ゴム業界で用いられる配合剤を混練してもよい。

【0044】

加硫剤としては、公知の加硫剤、例えば硫黄、有機過酸化物、樹脂加硫剤、酸化マグネシウムなどの金属酸化物などが用いられる。

【0045】

加硫助剤としては、公知の加硫助剤、例えばアルデヒド類、アンモニア類、アミン類、グアニジン類、チオウレア類、チアゾール類、チウラム類、ジチオカーバメイト類、キサントール類などが用いられる。

【0046】

老化防止剤としては、アミン・ケトン系、イミダゾール系、アミン系、フェノール系、硫黄系及び燐系などが挙げられる。

【0047】

充填剤としては、無水珪酸、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、タルク、硫化鉄、酸化鉄、ベントナイト、亜鉛華、珪藻土、白土、クレイ、アルミナ、酸化チタン、シリカ、カーボンブラック等の無機充填材が挙げられ、また、再生ゴム、粉末ゴム等の有機充填剤が挙げられる。

【0048】

上記プロセスオイルとしては、アロマティック系、ナフテン系、パラフィン系のいずれを用いてもよい。

【実施例】

【0049】

以下に本発明に基づく実施例について具体的に記載する。

【0050】

実施例1

窒素ガスで置換した内容30Lの攪拌機付ステンレス製反応槽中に、脱水シクロヘキサン/ n -ヘキサン(50/50)18kgに1.3-ブタジエン1.6kgを溶解した溶液を入れ、コバルトオクトエート4mmol、ジエチルアルミニウムクロライド84mmol及び1.5-シクロオクタジエン70mmolを混入、25℃で30分間攪拌し、シス重合を行った。得られたポリマーのMLは33、T_cpは59、ミクロ構造は1,2構造0.9%、トランス-1,4構造0.9%、シス-1,4構造98.2%であった。シス重合後、得られた重合生成液に、不飽和高分子物質であるポリイソプレン(IR)(ML=87、シス-1,4構造98%)を10質量%(得られるビニル・シスポリブタジエンゴムに対する百分率)加え、25℃で1時間攪拌を行った。その後直ちに重合液にトリエチルアルミニウム90mmol及び二硫化炭素50mmolを加え、25℃で更に60分間攪拌し、1,2重合を行った。重合終了後、重合生成液を4,6-ビス(オクチルチオメチル)- α -クレゾール1質量%を含むメタノール18Lに加えて、ゴム状重合体を析出沈殿させ、このゴム状重合体を分離し、メタノールで洗浄した後、常温で真空乾燥した。この様にして得られたビニル・シスポリブタジエンゴムの収率は80%であった。その後、このビニル・シスポリブタジエンゴムを沸騰 n -ヘキサンで処理、不溶分と可溶分を分離乾燥した。

得られた沸騰 n-ヘキサン可溶分ポリマーの ML は 31、T c p は 57 で T c p /ML の関係は約 1.8、ミクロ構造は 1,2 (ビニル) 構造 1.0%、トランス-1,4 構造 0.9%、シス-1,4 構造 98.1% であった。また、ポリスチレン換算質量平均分子量は 4.2×10^4 、 $[\eta]$ は 1.7 であった。ビニル・シスポリブタジエンゴムに含まれる短軸長 $0.2 \mu\text{m}$ 以下の短分散繊維結晶の数は 100 個以上で、アスペクト比は 10 以下、融点は 202°C であった。

このようにして得られた V C R ゴムを下記および表 1 に記載のごとく配合して物性評価に供した。

【0051】

評価項目と実施条件

混練方法

下記手順に準じて混練する。

[一次配合]

混練装置: バンバリーミキサー (容量 1.7 L)

回転数: 77 rpm

スタート温度: 90°C

混練手順:

0分; V C R / N R (天然ゴム) 投入

0分; フィラー投入

3分; ラムを上げて掃除 (15秒)

5分; ダンプ

ダンプ物は引き続き 10 インチロールにて 1 分間巻き付け、3 回丸め通した後、シート出した。コンパウンドは 2 時間以上冷却後、次の手順に準じて二次配合を行った。

【0052】

[二次配合]

前記一次配合終了後、下記手順に準じて二次配合を行った。

混練装置: 10 インチロール

ロール温度: $40 \sim 50^\circ\text{C}$

ロール間隙: 2 mm

混練手順:

(1) 0分; ダンプ物の巻き付け及び硫黄・加硫促進剤の投入

(2) 2分; 切り返し

(3) 3分; 三角取り・丸め通した後、シート出し

【0053】

加硫時間

測定装置; J S R キュラストメーター 2 F 型

測定温度; 150°C

測定時間; $t_{90} \times 2$, $\times 3$ を加硫時間とした。

加硫条件

加硫装置; プレス加硫

加硫温度; 150°C

【0054】

[素ゴム物性評価]

ミクロ構造は、赤外吸収スペクトル分析によって行った。シス 740 cm^{-1} 、トランス 967 cm^{-1} 、ビニル 910 cm^{-1} の吸収強度比からミクロ構造を算出した。

【0055】

ムーニー粘度 (ML_{1+4}) は、JIS K6300 に準拠して測定した。

【0056】

トルエン溶液粘度 (T c p) は、ポリマー 2.28 g をトルエン 50 ml に溶解した後、標準液として粘度計校正用標準液 (JIS Z8809) を用い、キャノンフェンスケ粘度計 N

o. 400を使用して、25℃で測定した。

【0057】

M₁₀₀: 加硫ゴムの試料サンプルが伸び率100%を示したときの引張り応力

JIS K6301に準じて測定した値

【0058】

T_B: 加硫ゴムの試料サンプルの破断時の引張り強さ

JIS K6301に準じて測定した値

【0059】

1,2-ポリブタジエン結晶繊維の融点は、示差走査熱量計(DSC)の吸熱曲線のピークポイントにより決定した。

【0060】

[配合物物性]

ダイスウェル

測定装置; モンサント社製加工性測定装置(MPT)

ダイ形状; 円形

L/D; 1, 10 (D=1.5 mm)

測定温度; 100℃

せん断速度; 100 sec⁻¹

【0061】

[加硫物物性]

硬度及び引張強度は、JIS-K-6301に規定されている測定法に従って測定した

o.

【0062】

屈曲亀裂成長性は上島製作所製の亀裂試験機を用いて、ASTM D813に従い、試験片の亀裂が15 mm以上の長さに成長するまでの屈曲回数を測定した。

【0063】

ガス透過性はJISK7126に規定されている測定法に従って測定した。

【0064】

【表1】

表1

	ゴム・薬品	配合量(phr)
一次配合	VOR/NR	60/40
	HAFカーボン	50
	プロセスオイル	10
	亜鉛華1号	5
	ステアリン酸	2
	老化防止剤 AS	1
二次配合	加硫促進剤 CZ	1
	硫黄	1.5
Total		170.5

【0065】

実施例2

添加する不飽和高分子物質(添加剤)を表2に示すようにしたこと以外は、実施例1と同様にしてビニル・シスポリブタジエンゴムを得た。

【0066】

比較例1、2

不飽和高分子物質(添加剤)を添加しなかったこと以外は、実施例1と同様にして合成配合を行い、比較例1とした。

又、不飽和高分子物質を重合時に添加せず、VCRゴム合成後の配合時に添加したこと以外は、実施例1と同様にして合成・配合を行い、比較例2とした。不飽和高分子物質添加量はVCRに対して不飽和高分子物質10wt%となるような量とした。

【0067】

表2にビニル・シスポリブタジエンゴム組成物の素ゴムデータ、配合物及び加硫物データを示した。表中、単分散繊維結晶数は、観察して短軸長 0.2μ 以下の結晶を単分散SPB繊維結晶とし、 $400\mu\text{m}^2$ あたりの数を指標とした。

【0068】

【表 2】

表 2

		実施例		比較例	
		1	2	1	2
高分子物質 (添加量*1)		IR (10 wt%)	1, 2-PB (融点90℃) (10 wt%)	—	IR (10 wt%)
添加時期		重合時	←	—	配合時
重合溶媒 (溶媒sp値)		シクロヘキサン (8.1)	←	←	←
マトリックスBR(A)のML		31	←	←	←
T-cp(cp)		57	←	←	←
シクロ構造(%)	Cis	98.1	←	←	←
	Trans	0.9	←	←	←
	Vinyl	1.0	←	←	←
高融点SPB(B)の 融点		202	←	←	←
シクロ構造(%)	Cis	0.6	←	←	←
	Trans	0.6	←	←	←
	Vinyl	98.8	←	←	←
(A)/(B)(質量比)		88/12	←	←	←
単分散繊維結晶数		100以上	20	4	←
単分散繊維 アスペクト比		10以下	←	20以上	←
マトリックスBR に分散している結 晶繊維の長軸径		0.2~ 0.5	0.5~1	1以上	←
高分子物質に分散 している結晶繊維 の長軸径		0.1以下	0.1以下	—	0.5以上
単分散繊維結晶数		多い	←	少ない	←

・ ← は「左と同様」を意味する

【0069】

尚、比較例 1 において沸騰 n-ヘキサン不溶分ポリマーの η_{sp}/c は 1.5 であった。
 (η_{sp}/c : 1, 2-ポリブタジエン結晶繊維の分子量の尺度、測定温度は 135℃、使用溶媒はオルトジクロロベンゼン)

【0070】

表3にビニル・シスポリブタジエンゴム組成物の配合物及び加硫物データを示した。

【0071】

【表3】

表 3

		実施例		比較例		備考
物性項目		1	2	1	2	
配合物物性(指数)						
ダイスウェル		L/D=1	←	←	←	
100 sec ⁻¹		70	72	100	99	指数小が優
加硫物物性(指数)						
硬度		106	107	100	100	指数大が優
M100		140	139	100	101	同上
TB		107	107	100	100	"
EB		102	100	100	100	"
TR		103	103	100	101	
ランボーン摩耗 (スリップ率20%)		112	109	100	99	"
屈曲亀裂成長		135	130	100	104	"
ガス透過性	N ₂	95	95	100	100	指数小が優
	O ₂	93	92	100	100	同上

【図面の簡単な説明】

【0072】

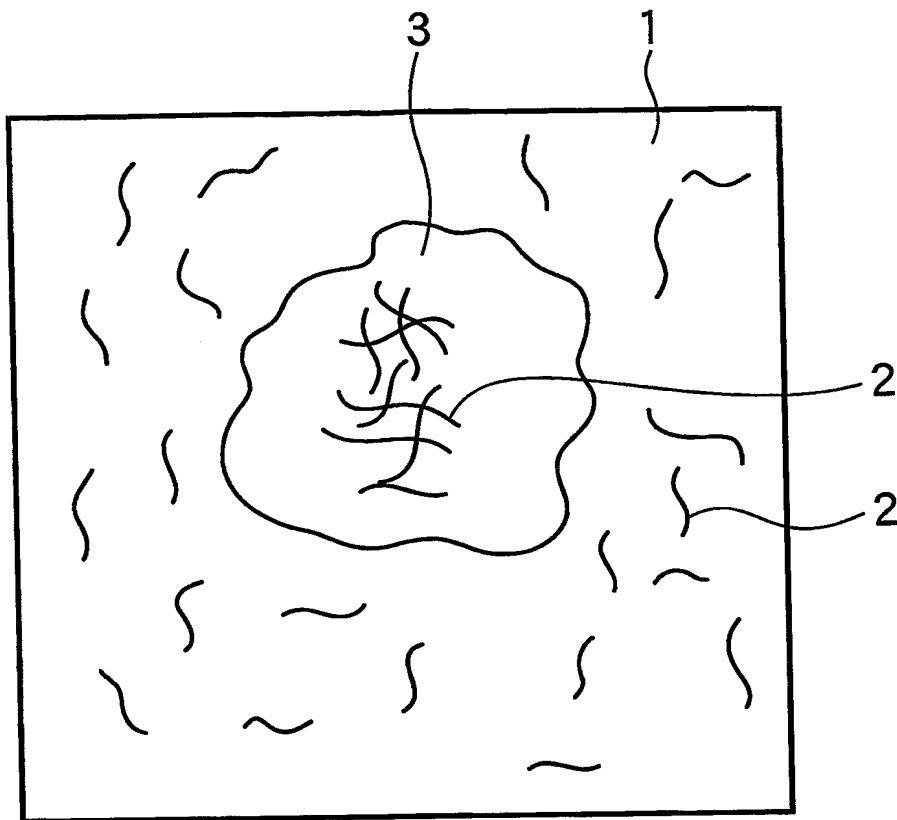
【図1】融点が170℃以上の1, 2-ポリブタジエンと不飽和高分子物質の分散状態例の概念図

【符号の説明】

【0073】

- 1 マトリックス
- 2 融点が170℃以上の1, 2-ポリブタジエンの結晶繊維
- 3 不飽和高分子物質の微粒子

【書類名】 図面
【図 1】



【書類名】要約書

【要約】

【課題】 ダイスウェル比が小さくて、優れた押し出し加工性、作業性などを示し、タイヤのサイド・トレッド等において求められる優れた特性を示す加硫物を与えるビニル・シスポリブタジエンゴム、及び該ゴムを用いたゴム組成物を提供すること。

【解決手段】 融点170℃以上の1, 2-ポリブタジエンと、ポリイソプレン、融点150℃以下の結晶性ポリブタジエン、液状ポリブタジエン、及びそれらの誘導体から選ばれた少なくとも1種の高分子物質とを含有するビニル・シスポリブタジエンゴムであって、該ゴムのマトリックス成分のシスポリブタジエンゴム中に、前記1, 2-ポリブタジエンが短結晶繊維状で、前記高分子物質が粒子状で分散しており、且つ、前記1, 2-ポリブタジエンの短結晶繊維が前記高分子物質の粒子の中に分散しているビニル・シスポリブタジエンゴム、及び該ゴムを用いたゴム組成物。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 4 - 3 0 3 2 8 6

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 0 2 0 6]

1. 変更年月日

2 0 0 1 年 1 月 4 日

[変更理由]

住所変更

住 所

山口県宇部市大字小串 1 9 7 8 番地の 9 6

氏 名

宇部興産株式会社

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP04/018417

International filing date: 02 December 2004 (02.12.2004)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP
Number: 2004-303286
Filing date: 18 October 2004 (18.10.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 03 March 2005 (03.03.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record.**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☒ **BLACK BORDERS**

☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**

☐ **FADED TEXT OR DRAWING**

☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**

☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**

☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**

☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**

☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**

☒ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**

☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning these documents will not correct the image
problems checked, please do not report these problems to
the IFW Image Problem Mailbox.**